

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-063312

(43)Date of publication of application : 13.03.2001

(51)Int.Cl.

B60C 9/22

B60C 9/00

D02G 3/48

(21)Application number : 11-238546

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 25.08.1999

(72)Inventor : OSHIMA KAZUO

NAKAMURA MASAOKI

(54) RADIAL TIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance high-speed durability and noise reduction.

SOLUTION: In this radial tire, a belt reinforcing layer is arranged so as to cover a whole and both ends of a belt layer, a cord reinforcing the belt reinforcing layer comprises a polyester and is endlessly and helically wound so as to be substantially parallel in a tire peripheral direction. Even in an adhesion test between the cord and a rubber at a temperature of 180°C, the rubber is adhered to the cord, and adhesion between the cord and the rubber at 180°C is not less than 80% of the adhesion at an ordinary temperature.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]It is the radial-ply tire which equipped with a belt reinforcing layer the periphery side of a belt layer located in the crown part periphery side of a carcass formed over a bead of a couple, It comes to be reinforced in code by which this belt reinforcing layer covered both ends of the whole belt layer and/or a belt layer, and has been arranged, and adhesives processing was carried out, It is twisted around endless *****, is arranged and becomes so that this code may be constituted including polyester and it may become parallel substantially to a tire hoop direction, A radial-ply tire which rubber has adhered to a code also in a code rubber friction test at 180 **, and is characterized by adhesive strength between code rubbers at 180 ** being not less than 80% of the adhesive strength at the time of ordinary temperature.

[Claim 2]The radial-ply tire according to claim 1 to which said code is characterized by constituting not less than 40% of the total number of display deniers with polyester.

[Claim 3]The radial-ply tire according to claim 1 or 2, wherein said code has 1.5 to 6% of intermediate elongation under 2.25 g/d load.

[Claim 4]The radial-ply tire according to claim 3, wherein said code is 2 to 4% of intermediate elongation under 2.25 g/d load.

[Claim 5]It is a radial-ply tire given in any 1 paragraph among claims 1-4, wherein said polyester is at least one sort in polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate.

[Claim 6]Adhesives consist of an adhesive composition containing a thermoplastic polymer (A), thermal reaction type aqueous urethane resin (B), and an epoxide compound (C), It is a radial-ply tire given in any 1 paragraph among claims 1-5 having at least one functional group which a main chain of a thermoplastic polymer (A) does not have substantially a carbon-carbon double bond with addition reaction nature, but has cross-linking as a pendant group.

[Claim 7]Adhesives A thermoplastic polymer (A), thermal reaction type aqueous urethane resin (B), It consists of an adhesive composition containing an epoxide compound (C) and rubber latex (D), It is a radial-ply tire given in any 1 paragraph among claims 1-5 having at least one functional group which a main chain of a thermoplastic polymer (A) does not have substantially a carbon-carbon double bond with addition reaction nature, but has cross-linking as a pendant group.

[Claim 8]A main chain of said thermoplastic polymer (A) consists of an ethylene nature addition polymer and/or a urethane system polymer which made straight-chain-shape structure a subject, A cross-linking functional group as a pendant group An oxo ZARIN group, a bismaleimide group, (Blocked) The radial-ply tire according to claim 6 or 7 being at least one of an isocyanate group, an aziridine group, a carbodiimide group, a hydrazino group, an epoxy group, and epithio groups.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the radial-ply tire containing air which improved tire high speed durability remarkably, and reduced the load noise substantially in more detail about a radial-ply tire.

[0002]

[Description of the Prior Art]While low-vibration-izing of a car and improvement of riding quality are progressing rapidly especially in a passenger car with upgrading of a car, and quality improvement in recent years, a low noise and high riding comfortability-ization are strongly called for besides the rapidity-proof which is the basic characteristic as a tire.

[0003]Reduction of the noise made especially in the car is desired, and the tire under run gathers unevenness of a road surface as one of the noise of these, The so-called improvement demand of the load noise generated by transmitting the vibration and vibrating air in the car is becoming very high with upgrading of a vehicle, and quiet-izing in recent years.

[0004]Although various techniques are devised to such a demand, as what paid its attention to the belt reinforcing layer for the purpose of load noise reduction, an invention given in JP,9-066705,A is mentioned as the example of representation. It has proposed for this invention to be able to aim at reduction of a load noise by making a specific modulus add to a belt reinforcing layer code as the load noise reduction technique. On the other hand, it is a usual state that modulus specification of such a belt reinforcing layer reinforcement cord has been proposed as a means to realize the purpose of the improvement in rapidity of the past and a tire, and it is presumed that the above-mentioned gazette begins the invention the effect of load noise reduction was clearly indicated to be.

[0005]On the other hand, it is known widely that a belt reinforcing layer will participate in the improvement in rapidity-proof of a tire conventionally, With the high performance of vehicles, and improvement in the speed, the production ratio of the tire using a belt reinforcing layer is increasing remarkably, and even if 50% of all the tires for passenger cars have a belt reinforcing layer for some countries, it is said. Although it is a publicly known fact that improvement in the speed-proof can be attained by adding a high modulus to the code of a belt reinforcing layer to the rapidity of such a tire and a highly efficient-ized demand, If a modulus is only made high, the expansion rate of the code of a belt reinforcing layer cannot be followed in footsteps of molding of a tire, and tire extension at the time of vulcanization, There was also fault that the grounding form of the tire of a wish was no longer acquired, and there was a limit also in enlarging indefinitely the modulus of the code used for a belt reinforcing layer.

[0006]By the way, a part of code used for a belt reinforcing layer has nylon of that for which polyethylenenaphthalate is used in use, and the actual condition is not having realized application of other code materials. Although the invention which uses polyester for a belt reinforcing layer reinforcement cord is indicated to JP,11-34182,A, In a run with the real vehicles over several years of that whose rapidity-proof in evaluation of a short time on a drum improves by a code becoming hard by the method indicated to these, the fatigability of a code is a problem, Since the code is hard, **** with a belt edge arises, and it has the problem that belt edge separation is

unsolvable.

[0007]Under an elevated temperature, the code of a belt reinforcing layer and the adhesive property of rubber from which it becomes an elevated temperature at the time of tire high speed operation that a belt reinforcing layer raises tire rapidity dramatically considering having been the conventional main roles must be secured enough. And the fatigue resistance which can fully be equal also to the prolonged fatigue input over several years is required.

[0008]Conventionally, improvement in rapidity-proof was set for the belt reinforcing layer as the main purpose, and the function suited controlling dismissal of the tire hoop direction at the time of high speed operation. When tire generation of heat according to load at the comparatively large-sized tire for passenger cars or the tire of the large vehicle for cargo of load is large, Or in [although it turned out that the temperature of a belt reinforcing layer amounts to not less than 200 **, and is more preferred as belt stiffener at the time of a high speed which exceeds 200 km/h] the point of the adhesive reservation at the time of an elevated temperature, [of the code construction material of a high modulus] Heat resistance could not but use good 6,6-nylon conventionally.

[0009]On the other hand, polyethylene 2,6-naphthalate, polyethylene terephthalate, etc. are high moduli from nylon, Since it excels in what is called a hoop effect as a belt reinforcing layer, it is known that it is very advantageous for the improvement in tire rapidity and low ** of a load noise.

[0010]However, since it does not have a functional group as these polymer characteristics, it is hard to secure an adhesive property with rubber, After usually applying epoxy, an isocyanate, etc. to such a code at a code, in order to secure an adhesive property with rubber, applying what is called RFL resin that consists of three ingredients of resorcinol formalin latex, and securing the adhesive property between rubber - a code is performed. However, even if it performs such processing, it is a publicly known fact that the direction of the tire cord which consists of polymer which has - OH radical like nylon or rayon is excellent in an adhesive property with rubber. If such epoxy, an isocyanate, etc. are put into an adhesive composition, as an adhesion resin layer becomes very hard and mentioned above, the fatigue resistance of the code itself will also fall remarkably. The adhesive difference by the difference of such polymer appears notably by the case where the heat history more than a certain time is received, not only the early stages of vulcanization but under an elevated temperature. It was a usual state that nylon cords have been used for the belt reinforcing layer of the tire as which especially exothermic endurance is required for such a reason, and the tire for what is called high speed vehicles of which in other words what is called a comparatively large-sized tire for high load vehicles and exothermic endurance high at the time of a high speed are required.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Then, an object of this invention is to provide the radial-ply tire which may raise high speed durability and low noise-ization in order to reply to the demand of the latest upgrading to vehicles, and quality improvement.

[0012]

[Means for Solving the Problem]By performing adhesion treatment stated to polyester, such as polyethylenenaphthalate and polyethylene terephthalate, below, as a result of examining wholeheartedly a code used for a belt reinforcing layer that this invention persons should solve an aforementioned problem, It finds out that a tire which improves a load noise substantially and can improve the rapidity-proof of a tire substantially can be obtained, and is ***** for completing this invention. The composition of this invention is as follows.

[0013](1) A radial-ply tire concerning this invention is a radial-ply tire which equipped with a belt reinforcing layer the periphery side of a belt layer located in the crown part periphery side of a carcass formed over a bead of a couple, A belt reinforcing layer covers both ends of the whole belt layer and/or a belt layer, and is arranged, It is twisted around endless *****, is arranged and becomes so that it may come to reinforce a belt reinforcing layer in code by which adhesives processing was carried out, a code may be constituted including polyester and it may become parallel substantially to a tire hoop direction, Also in a code rubber friction test at 180 **, rubber has adhered to a code, and it is characterized by adhesive strength between code

rubbers at 180 ** being not less than 80% of the adhesive strength at the time of ordinary temperature. A case where, as for a wrap thing, any are on a periphery side of a tire about both ends of a wrap thing and a belt layer in the whole belt layer among belt reinforcing layers is also included.

[0014](2) Said code is constituted by a total display denier number of polyester they are polyethylenenaphthalate, polyethylene terephthalate, etc. whose not less than 90% of preferably not less than 40%, It has 2 to 4% of intermediate elongation preferably 1.5 to 6% under 2.25 g/d load.

[0015](3) Said adhesives further A thermoplastic polymer (A), thermal reaction type aqueous urethane resin (B), and an epoxide compound (C), Or it has at least one functional group which it consists of an adhesive composition which contains rubber latex (D) further, and a main chain of a thermoplastic polymer (A) does not have substantially a carbon-carbon double bond with addition reaction nature, but has cross-linking as a pendant group. A "pendant group" is a functional group which embellishes a polymers chain among this specification. Introduction of a pendant group to a polymers chain can be performed by known methods, such as the method of introducing into a polymers chain a pendant group besides [which polymerizes a monomer like this invention containing a basis by which a pendant is carried out] a method at a chemical modification reaction. It is shown that "aquosity" of aqueous resin is water solubility or water dispersibility, and a carbon-carbon double bond with resonance stability, such as a fragrance six membered ring, is not included in "a carbon-carbon double bond with addition reaction nature."

[0016](4) A main chain of said thermoplastic polymer (A) consists of an ethylene nature addition polymer and/or a urethane system polymer which made straight-chain-shape structure a subject, It is desirable in a cross-linking functional group being at least one of an oxo ZARIN group, a bismaleimide group, an isocyanate group (blocked), an aziridine group, a carbodiimide group, a hydrazino group, an epoxy group, and epithio groups as a pendant group.

[0017]

[Embodiment of the Invention]The greatest purpose of this invention raises tire high speed durability, and an actual run is also the acquisition of a tire whose code fatigability can reduce a load noise rather than the belt reinforcing layer by the conventional nylon cords satisfactorily. The firm adhesion by a code rubber interface is indispensable to improvement in the former rapidity-proof, and firm adhesion is especially indispensable also under the elevated temperature in not less than 180 ** at the time of high speed operation. It is indispensable to load noise improvement that the intermediate elongation under 2.25g [/d] load is 6% or less. Without not less than 1.5% of intermediate elongation, for a reason which is mentioned later, it cannot follow in footsteps of tire extension at the time of tire molding, and satisfactory tire grounding form is not acquired. Although the code concerning this invention is characterized by constituting not less than 40% of the total number of display deniers with polyester, when there is not less than 40%, the modulus of a belt reinforcing layer cannot secure enough and the low load noise and the rapidity-proof which are made into the purpose are not acquired. [no]

[0018]Also when nylon cords are used for a belt reinforcing layer, it is possible to make intermediate elongation under 2.25 g/d load 6% or less according to a code processing condition, but. Since code modulus relaxation arises by the heat history in tire curing, as for the modulus in the inside of a tire, polyethylene terephthalate or the polyethylenenaphthalate can secure a high modulus more. By this twisting a belt reinforcing layer around the position near the side part of the both ends of the whole belt layer and/or a belt layer *****, and using the code of a high modulus for this reinforcement layer further, Vibration which heightens the tension of a tire hoop direction, and makes absorb vibration of unevenness of a road surface by a tread part during a tire run, and is delivered tire side part-rim part-HOIRUHE, and gets across to in the car can be decreased. However, in this way, if it is a code of a high modulus, it cannot necessarily be said that it is effective in reduction of a load noise. For example, the original purpose is not gained in the fiber cord from which the modulus at the time of an elevated temperature does not change so much with the time of ordinary temperature like aromatic polyamide textiles or a rayon fiber. The following manufacturing problems are one of the reason.

[0019]In the usual tire work process, a tire is first molded on a molding drum. Next, the

unvulcanized tire molded in this way is extended several percent to the tire diameter direction outside by a vulcanization step. Therefore, if an unvulcanized tire is not molded taking extension of a tire into calculation, when the expansion rate of a tire is large, the member in rubber moves, or tire size homogeneity is spoiled, and the fault of bringing about the fall of uniformity arises by extension. When the periphery of an unvulcanized tire and the inner circumference of a vulcanization mold are equivalent, an unvulcanized tire overflows a vulcanization mold or a vulcanization mold closes, the fault called what is called mold **** occurs. For this reason, the periphery of the unvulcanized green tire is designed smaller about about 2% than the inner circumference of a vulcanization mold.

[0020] However, if an unvulcanized green tire uses a high modulus code to the extent that it does not elongate at all for belt stiffener when the periphery of an unvulcanized tire is designed too little, the high modulus code cannot follow in footsteps of extension of a tire, but will have an adverse effect on tire grounding form greatly. For example, although a steel cord, an aramid code, etc. are mentioned as a hardly elongated high modulus code, In the case of a belt reinforcing layer two-layer in that a belt reinforcing layer will eat into a belt layer since it is not elongated during vulcanization, and a belt will change if these codes are used for a belt reinforcing layer ****, The fault that rubber does not intervene between the reinforcement cords of the belt reinforcing layer which is in contact with the reinforcement cord and tread layer near the belt layer arises. Since the curvature of the tire diameter direction of a tread part becomes small at the time of tire-inner-pressure restoration and the ground contact length near the shoulder part becomes remarkably short as a result of the reinforcement cord of a belt reinforcing layer eating into the inside of a belt layer, The fault that the driving stability required of a tire and abrasion resistance will fall substantially arises.

[0021] In order to solve this problem, the low modulus code which is under vulcanization, which it is and which can be extended as for a grade is preferred, and it is called for after tire curing that it is a high modulus. In order to attain the improvement in high speed durability of the tire which is the purpose of this invention, the adhesive reservation between a code - rubber, especially reservation of a heat-resistant adhesive property are called for. Generally, if a tire cord receives the bottom of an elevated temperature, or a heat history, the adhesive strength between GOMU codes will decline. Although such a phenomenon is for an adhesion interface's preceding and deteriorating rather than rubber by a heat history under an elevated temperature, When it precedes with rubber degradation and exfoliation by an adhesion interface breaks out, the fact that rubber has hardly adhered also to the code side interface which could not expect improvement in high speed durability of a tire, and carried out adhesive failure, either shows that adhesion interfacial failure has occurred clearly.

[0022] Therefore, in order to raise the high speed durability of the tire made into the purpose of this invention, not only the measure from a tire structure side but it becomes important how destruction by an adhesion interface is made to shift to the destruction by the side of rubber. Conventionally, as adhesives of polyester, epoxy or an isocyanate is given to the code surface and what is called a two-bath treatment of processing the resin (it is hereafter called RFL resin) which mixes latex with resorcinol and formalin on it is performed. However, by such a means, the resin used for one bath will become very hard, the distortion input of KODOHE will increase, and a code fatigability will fall. Although such resin could reveal enough the adhesive strength between the code rubbers in ordinary temperature, under a not less than 130 ** elevated temperature, it also had the fault that adhesive strength will decline extremely. Then, this invention persons have at least one functional group which has cross-linking as a pendant group, If 1 bath compound in which the thermoplastic polymer (A) and thermal reaction type aqueous urethane resin (B) which do not contain substantially a carbon-carbon double bond with addition reaction nature in main chain structure, and an epoxide compound (C) were intermingled is used, Without stiffening a code, also under a not less than 180 ** elevated temperature, it found out that adhesion with rubber was securable enough, and resulted in this invention.

[0023] The main chain of the above and a thermoplastic polymer (A) is a comparison polymers field which makes straight-chain-shape structure a subject, For example, ethylene nature addition polymers, such as an acrylic polymer, a vinyl acetate system polymer, and a vinyl

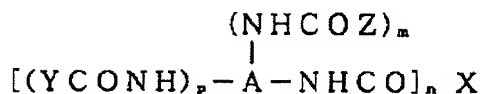
acetate ethylene system polymer, Or although it is preferred that it is a urethane system polymer, when, as for this thermoplastic polymer, the functional group of a pendant group constructs a bridge, The resin flow kinesis under an elevated temperature is controlled, and if it has the function to secure the destructive strength of resin, there will be no necessity in particular of being limited to an ethylene nature addition polymer or a urethane system polymer. As a functional group of a pendant group, an oxo ZARIN group, a bismaleimide group, an isocyanate group (blocked), an aziridine group, a carbodiimide group, a hydrazino group, an epoxy group, an epithio group, etc. are the optimal. The monomer which constitutes said ethylene nature addition polymer, As an ethylenic unsaturated monomer which specifically has one carbon-carbon double bond, For example, alpha olefins, such as ethylene, propylene, butylene, and isobutylene; Styrene, Alpha-methylstyrene, mono- KURORU styrene, vinyltoluene, vinylnaphthalene, alpha, such as styrene and sulfone sodium, and beta-unsaturation aromatic monomers; Itaconic acid, Ethylene nature carboxylic acid and the salts of those, such as fumaric acid, maleic acid, acrylic acid, methacrylic acid, and butene tricarboxylic acid; A maleic anhydride, Acid anhydrides, such as itaconic acid anhydride; (meta) Methyl acrylate, ethyl acrylate (meta), (Meta) Butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) An acrylic acid methoxy polyethylene glycol, acrylic acid (meta) 2-hydroxyethyl, (Meta) Ester species of unsaturated carboxylic acid, such as acrylic acid 2-aminoethyl; Monoester; itaconic acid diethyl ester of ethylene nature dicarboxylic acid, such as itaconic acid monoethyl ester, fumaric acid monobutyl ester, and maleic acid monobutyl ester, The diester of ethylene nature dicarboxylic acid, such as fumaric acid dibutyl ester; Acrylamide, Maleic acid amide, N-methylolacrylamide, N-(2-hydroxyethyl) acrylamide, Methacrylamide, N-methylolmethacrylamide, N-(2-hydroxyethyl) methacrylamide, alpha, such as maleic acid amide, the amide; 2-hydroxyethyl (meta) acrylate of beta-ethylene nature unsaturated acid, Hydroxyl group content monomers, such as polyethylene-glycol mono- (meta) acrylate; Acrylonitrile, Unsaturated nitrile, such as meta-acrylonitrile, fumaronitrile, and alpha-chloroacrylic nitril; The methyl vinyl ether, vinyl ether [, such as ethyl vinyl ether,]; — vinyl ketone; — vinylamide; — VCM/PVC. Halogen-containing [, such as vinylidene chloride and vinyl fluoridation and vinylidene fluoride,] alpha and beta-unsaturated monomers; Vinyl acetate, Heterocyclic vinyl compounds, such as addition condensation nature oxazoline; vinyl pyrrolidone, such as vinyl compound; 2-isopropenyl-2-oxazoline, such as valeric-acid vinyl, caprylic acid vinyl, and vinylpyridine; A vinylmethoxysilane, Unsaturated bond content silane compounds, such as alpha-methacryloxy propyl trimethoxysilane, etc. are mentioned, and these may be used independently and may use two or more sorts together. It is preferred to obtain a polymer (A) by the radical addition condensation of these monomers.

[0024] As a monomer containing two or more carbon-carbon double bonds, by the monomer which constitutes a principal chain skeleton, 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, Conjugated diene system monomers, such as halogenation butadiene, such as chloroprene, etc. are mentioned, and as a nonconjugated diene system monomer, Role diene system monomers of this [un-], such as vinyl no BORUNEN, a dicyclopentadiene, and 1,4-hexadiene, etc. are mentioned, and these may be used independently and may use two or more sorts together. Said urethane system polymer is a polymer which has in intramolecular many urethane bonds by which the polyaddition reaction of polyisocyanate and the compound which has two or more active hydrogen may mainly be carried out, and combination resulting from the reaction of isocyanate groups, such as urea combination, and active hydrogen. It is a polymer containing the ester bond, ether bond and amide bond which are included not only in combination resulting from the reaction of an isocyanate group and active hydrogen but in active hydrogen compound intramolecular and the urethodione generated at the reaction of isocyanate groups, a carbodiimide, etc.

[0025] As thermal reaction type aqueous urethane resin (B), the resin which has the isocyanate group by which two or more above thermal dissociation nature was blocked is preferably used into a monad. For example, the thermal reaction type aqueous polyurethane compound etc. which are expressed with the following general formula are the optimal.

[0026]

[Formula 1]



A shows the isocyanate residue of the organic polyisocyanate compound of the functional group numbers 3-5 among a formula, Y shows the active hydrogen residue of the blocking agent compound which separates an isocyanate group by heat treatment, Z shows among a molecule the active hydrogen residue of a compound which has at least one active hydrogen atoms and at least one anion plasticity group, X has 2-4 hydroxyl groups, an average molecular weight is the active hydrogen residue of 5000 or less polyol compound, n is an integer of 2-4, and p+m is an integer ($m \geq 0.25$) of 2-4.

[0027] If said epoxide compound (C) is a compound which contains four or more epoxy groups preferably in [two or more] one molecule, it can attain the purpose of this invention, but it is preferred preferably that they are a compound containing an epoxy group, or a polyhydric alcohol class and the resultant of epichlorohydrin. As an example of an epoxy compound, for example Diethylene-glycol diglycidyl ether, Polyethylene diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, Neopentyl glycol diglycidyl ether, 1,6-hexanediol diglycidyl ether, Glycerol polyglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, Polyglycerol polyglycidyl ether, penta ERICHI all polyglycidyl ether, Diglycerol polyglycidyl ether, sorbitol polyglycidyl ether, Which polyhydric alcohol class and resultant of epichlorohydrin; novolak-type-epoxy-resin; bisphenol A type epoxy resins, such as phenol novolak type epoxy resin and cresol novolak type epoxy resin, etc. are mentioned.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-63312

(P2001-63312A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)	
B 6 0 C	9/22	B 6 0 C	9/22	D 4 L 0 3 6
	9/00		9/00	C
D 0 2 G	3/48	D 0 2 G	3/48	B

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-238546

(22)出願日 平成11年8月25日(1999.8.25)

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 大島 一男

東京都東村山市恩多町2-25-104

(72)発明者 中村 真明

東京都小平市小川東町3-2-6-404

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外2名)

Fターム(参考) 4L036 MA05 MA33 MA37 PA18 PA26

UA08

(54)【発明の名称】 ラジアルタイヤ

(57)【要約】

【課題】 高速耐久性および低騒音化を向上させる。

【解決手段】 ベルト補強層がベルト層全体およびベルト層の両端部を覆って配置され、ベルト補強層を補強するコードがポリエステルを含んで構成されてタイヤ周方向に対して実質的に平行になるようにエンドレスにラセン状に巻き付けられて配置され、180℃におけるコードーゴム剥離試験においてもコードにゴムが付着しており、180℃におけるコードーゴム間の接着力が常温時の接着力の80%以上である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対のビード間にわたって形成されるカーカスのクラウン部外周側に位置するベルト層の外周側にベルト補強層を備えたラジアルタイヤであって、このベルト補強層がベルト層全体および／またはベルト層の両端部を覆って配置されかつ接着剤処理されたコードにより補強されてなり、このコードがポリエステルを含んで構成されてタイヤ周方向に対して実質的に平行になるようにエンドレスにラセン状に巻き付けられて配置されてなり、180℃におけるコードーゴム剥離試験においてコードにゴムが付着しており、180℃におけるコードーゴム間の接着力が常温時の接着力の80%以上であることを特徴とするラジアルタイヤ。

【請求項2】 前記コードが、総表示デニール数の40%以上がポリエステルにより構成されることを特徴とする請求項1記載のラジアルタイヤ。

【請求項3】 前記コードが2.25g/d荷重下で1.5～6%の中間伸度を有することを特徴とする請求項1または2記載のラジアルタイヤ。

【請求項4】 前記コードが2.25g/d荷重下で2～4%の中間伸度であることを特徴とする請求項3記載のラジアルタイヤ。

【請求項5】 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートのうち少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載のラジアルタイヤ。

【請求項6】 接着剤が、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)およびエポキシド化合物

(C)を含む接着剤組成物からなり、熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載のラジアルタイヤ。

【請求項7】 接着剤が、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)、エポキシド化合物(C)およびゴムラテックス(D)を含む接着剤組成物からなり、熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載のラジアルタイヤ。

【請求項8】 前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が直鎖状構造を主体としたエチレン性付加重合体および／またはウレタン系高分子重合体よりなり、ペンダント基として架橋性官能基がオキシザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基およびエピチオ基のうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項6または7記載のラジアルタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラジアルタイヤに関し、さらに詳しくは、タイヤ高速耐久性を著しく高め、且つロードノイズを大幅に低減した空気入りラジアルタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】車輛の高級化、高品質化に伴い、特に乗用車においては、車輛の低振動化、乗心地性の改良が近年急激に進みつつある中、タイヤとしての基本特性である耐高速性以外にも低騒音、高乗心地化が強く求められている。

【0003】特に、車内に生じる騒音の低減が望まれており、かかる騒音の1つとして走行中のタイヤが路面の凹凸を拾い、その振動が伝達されて車内の空気を振動させることによって発生するいわゆるロードノイズの改良要求は、近年車輛の高級化、静粛化に伴い極めて高くなってきている。

【0004】このような要求に対して様々な手法が考案されているが、ロードノイズ低減を目的としてベルト補強層に着目したものとしては、特開平9-066705号記載の発明がその代表例として挙げられる。該発明はロードノイズ低減手法としてベルト補強層コードに特定のモジュラスを付加させることによりロードノイズの低減が図れると提言している。一方、このようなベルト補強層補強コードのモジュラス特定化は過去、タイヤの高速性向上の目的を実現化する手段として提言されてきたのが常であり、ロードノイズ低減の効果について明確に記載された発明は上記公報がはじめてと推定される。

【0005】一方、従来よりベルト補強層はタイヤの耐高速性向上に関与することが広く知られており、車両の高性能、高速化に伴い、ベルト補強層を用いたタイヤの生産比率は著しく高まっており、国によっては全乗用車用タイヤの50%がベルト補強層を有しているとさえ言われている。このようなタイヤの高速性、高性能化要求に対し、ベルト補強層のコードには高モジュラスを付加することにより耐高速化が図れることは公知の事実であるが、単にモジュラスを高くするとタイヤの成型、加硫時のタイヤ拡張にベルト補強層のコードの拡張率が追従出来ず、望みのタイヤの接地形状が得られなくなってしまふという不具合もあり、ベルト補強層に使用されるコードのモジュラスを無制限に大きくすることにも限界があった。

【0006】ところで、ベルト補強層に用いられるコードは、一部ポリエチレンナフタレートが使用されているもののナイロンが主流であり、その他のコード材料の適用は実現化していないのが現状である。特開平11-34182号公報等にはポリエステルをベルト補強層補強コードに用いる発明が記載されているが、これらに記載された方法ではコードが固くなり、ドラムによる短時間の評価における耐高速性は向上するものの数年にもわた

る実車両での走行においてはコードの疲労性が問題であり、またコードが固いためにベルト端部との擦れが生じ、ベルトエッジセパレーションを解決できないという問題を有している。

【0007】ベルト補強層はタイヤ高速性を向上させることが従来の主な役割であったことからしても、タイヤ高速走行時に非常に高温となるベルト補強層のコードとゴムの接着性は、高温下において十分確保されなければならない。かつ数年にわたる長時間の疲労入力にも十分に耐えうる耐疲労性が要求される。

【0008】また、従来より、ベルト補強層は耐高速性向上をその主な目的とされ、その機能は高速走行時のタイヤ周方向の追出しを抑制することにあつた。また、比較的大型の乗用車用タイヤあるいは荷重の大きい貨物用車両のタイヤで荷重によるタイヤ発熱が大きい場合、あるいは200 km/hを超えるような高速時に、ベルト補強層の温度は200℃以上に達し、ベルト補強材として、より高モジュラスのコード材質がより好ましいとは判っていたものの、高温時の接着性確保の点において、耐熱性が良好な6, 6-ナイロンを従来は使用せざるを得なかった。

【0009】これに対して、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレンテレフタレート等はナイロンよりは高モジュラスであり、ベルト補強層としてのいわゆるタガ効果に優れているためタイヤ高速性の向上、およびロードノイズの低減には非常に有利ということが知られている。

【0010】しかしながら、これらのポリマー特性として官能基を有しないためにゴムとの接着性を確保し難く、このようなコードには通常エポキシ、イソシアネート等をコードに塗布した後、ゴムとの接着性を確保するためにレゾルシン・ホルマリン・ラテックスの3成分からなるいわゆるRFL樹脂を塗布してゴム〜コード間の接着性を確保することが行われている。しかし、このような処理を施してもナイロンやレーヨンのように-OH基を有するポリマーよりなるタイヤコードの方がゴムとの接着性に優れていることは公知の事実である。また、このようなエポキシ、イソシアネート等を接着剤組成物に入れると接着樹脂層が非常に固くなり前述したようにコード自体の耐疲労性も著しく低下する。さらに、このようなポリマーの差による接着性の差は加硫初期のみならず、高温下で、ある時間以上の熱履歴を受けた場合により顕著に現れる。このような理由により、特に発熱耐久性の要求されるタイヤ、言い換えれば、高荷重車両用のいわゆる比較的大型のタイヤや、高速時に高い発熱耐久性を要求されるいわゆる高速車両用のタイヤのベルト補強層にはナイロンコードが使用されてきたのが常であつた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、車

両に対する最近の高級化、高品質化の要求に答えるべく、高速耐久性および低騒音化を向上させ得るラジアルタイヤを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく、ベルト補強層に用いるコードについて鋭意検討した結果、ポリエチレンナフタレートやポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルに以下に述べる接着処理を施すことにより、ロードノイズを大幅に改良し、且つ、タイヤの耐高速性を大幅に向上できるタイヤを入手できることを見出し本発明を完成するに至つた。本発明の構成は以下の通りである。

【0013】(1) 本発明にかかるラジアルタイヤは、一対のビード間にわたって形成されるカーカスのクラウン部外周側に位置するベルト層の外周側にベルト補強層を備えたラジアルタイヤであつて、ベルト補強層がベルト層全体および/またはベルト層の両端部を覆って配置され、ベルト補強層が接着剤処理されたコードにより補強されてなり、コードがポリエステルを含んで構成されてタイヤ周方向に対して実質的に平行になるようにエンドレスにラセン状に巻き付けられて配置されてなり、180℃におけるコード〜ゴム剥離試験においてもコードにゴムが付着しており、180℃におけるコード〜ゴム間の接着力が常温時の接着力の80%以上であることを特徴とする。なお、ベルト補強層のうち、ベルト層全体を覆うものとベルト層の両端部を覆うものは、いずれがタイヤの外周側になる場合をも含む。

【0014】(2) また、前記コードが、総表示デニール数の40%以上、好ましくは90%以上がポリエチレンナフタレートやポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルにより構成され、さらに、2.25 g/d 荷重下で1.5~6%、好ましくは2~4%の中間伸度を有することを特徴とする。

【0015】(3) さらに、前記接着剤が、熱可塑性重合体(A)、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)およびエポキシ化合物(C)、あるいはさらにゴムラテックス(D)を含む接着剤組成物からなり、熱可塑性重合体(A)の主鎖が付加反応性のある炭素-炭素二重結合を実質的に有せず、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有することを特徴とする。なお、本明細書中、「ペンダント基」とは、高分子鎖を修飾する官能基である。また、高分子鎖へのペンダント基の導入は、本発明のような、ペンダントされる基を含む単量体を重合させる方法の他、ペンダント基を高分子鎖に化学的修飾反応で導入する方法など、既知の方法で行うことができる。また、水性樹脂の「水性」とは、水溶性または水分散性であることを示し、「付加反応性のある炭素-炭素二重結合」には芳香性六員環などの共鳴安定性のある炭素-炭素二重結合は含まない。

【0016】(4) 前記熱可塑性重合体(A)の主鎖が

直鎖状構造を主体としたエチレン性付加重合体および／またはウレタン系高分子重合体よりなり、ペンダント基として架橋性官能基がオキシザリン基、ビスマレイミド基、(ブロックド) イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基およびエピチオ基のうち少なくとも1つであると好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の最大の目的はタイヤ高速耐久性を向上させ、且つ実地走行でもコード疲労性が問題なく、更に従来のナイロンコードによるベルト補強層よりもロードノイズを低減できるタイヤの入手である。前者の耐高速性の向上にはコードーゴム界面での強固な接着が不可欠であり、特に高速走行時の180℃以上での高温下でも強固な接着が不可欠である。また、ロードノイズ改良には、2.25g/d荷重下の中間伸度が6%以下であることが不可欠である。また、1.5%以上の中間伸度がなければ、後述するような理由により、タイヤ成型時のタイヤ拡張に追従できず、満足なタイヤ接地形状が得られない。また、本発明にかかるコードは、総表示デニール数の40%以上がポリエステルにより構成されることを特徴とするが、40%以上ない場合には、ベルト補強層のモジュラスが十分確保できず、目的とする低ロードノイズ、耐高速性は得られない。

【0018】ナイロンコードをベルト補強層に使用した場合にも、コード処理条件により2.25g/d荷重下の中間伸度を6%以下にすることは可能ではあるが、タイヤ加硫中の熱履歴によりコードモジュラス緩和が生じてしまうので、タイヤ中でのモジュラスはポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレンナフタレートの方がより高モジュラスを確保出来る。これはベルト層全体および／またはベルト層の両端部のサイド部に近い位置に、ベルト補強層をラセン状に巻き付け、更にこの補強層に高モジュラスのコードを用いることによって、タイヤ周方向の張力を高め、タイヤ走行中に路面の凹凸の振動をトレッド部で吸収させ、且つタイヤサイド部ーリム部ーホイールへと伝達されて車内に伝わる振動を減少させることができる。しかしながら、このように高モジュラスのコードであればロードノイズの低減に有効であるとは必ずしも言えない。例えば、芳香族ポリアミド繊維やレーヨン繊維のように高温時のモジュラスが常温時とさほど変化しない繊維コードでは、当初の目的は得られない。その理由として以下の製造上の問題がある。

【0019】通常のタイヤ加工工程においては、タイヤは、まず、成型ドラム上で成型される。次に、このように成型された未加硫タイヤは加硫工程でタイヤ径方向外側へ数%拡張する。従って、タイヤの拡張を計算に入れて未加硫タイヤを成型しなければ、タイヤの拡張率が大きい場合には、ゴム中の部材が動いたり、タイヤ寸法均一性が損なわれ、ひいてはユニフォームティーの低下をもたらすという不具合が生じる。また、未加硫タイヤの

外周と加硫モールドの内周が同等の場合には、未加硫タイヤが加硫モールドからはみ出してしまったり、加硫モールドが閉じる際にいわゆるモールド噛みと呼ばれる不具合が発生する。このため、未加硫生タイヤの外周は加硫モールドの内周よりも約2%程小さく設計されている。

【0020】しかしながら、未加硫タイヤの外周を過少に設計した場合、未加硫生タイヤが、全く伸長しないほどの高モジュラスコードをベルト補強材に用いると、高モジュラスコードはタイヤの拡張に追従することができず、タイヤ接地形状に大きく悪影響を及ぼす。たとえば、ほとんど伸長しない高モジュラスコードとして、スチールコードやアラミドコード等が挙げられるが、これらのコードをベルト補強層に用いると、加硫中に伸長されないためベルト補強層がベルト層に食い込み、ベルトが変形したり、2層のベルト補強層の場合には、ベルト層近傍の補強コードとトレッド層に接しているベルト補強層の補強コードの間にゴムが介在しないという不具合が生じる。さらには、ベルト補強層の補強コードがベルト層内部に食い込んだ結果、タイヤ内圧充填時にトレッド部のタイヤ径方向の曲率が小さくなり、ショルダー部近傍の接地長さが著しく短くなるために、タイヤに要求される操縦安定性、耐摩耗性が大幅に低下してしまうという不具合が生じる。

【0021】かかる問題を解決するためには、加硫中ではある程度伸びることができる低モジュラスコードが好ましく、且つ、タイヤ加硫後には高モジュラスであることが求められるのである。更に、本発明の目的であるタイヤの高速耐久性向上を達成するためにはコードーゴム間の接着性確保、特に耐熱接着性の確保が求められる。一般に、タイヤコードは高温下または熱履歴を受けると、ゴムーコード間の接着力が低下する。このような現象は、高温下、または熱履歴により、ゴムよりも接着界面が先行して劣化するためであるが、ゴム劣化に先行して接着界面での剥離が起きると、タイヤの高速耐久性向上は望めず、また接着破壊したコード側界面にもゴムが殆ど付着していないことから、明らかに接着界面破壊が発生していることが判る。

【0022】従って、本発明の目的とするところのタイヤの高速耐久性を向上させるためには、タイヤ構造面からの対策のみならず、如何に接着界面での破壊をゴム側での破壊に移行させるかということが重要となる。従来、ポリエステル接着剤としては、エポキシまたはイソシアネートをコード表面に付与し、その上にレゾルシンとホルマリンとラテックスを混合してなる樹脂(以下、RFL樹脂と呼ぶ)を処理するといういわゆる2浴処理が行われている。しかし、このような手段では1浴に用いる樹脂が非常に固くなり、コードへの歪み入力が増大し、コード疲労性が低下してしまう。また、このような樹脂は常温でのコードーゴム間の接着力は十分発現出

来るが、130℃以上の高温下では極端に接着力が低下してしまうという不具合も有していた。そこで、本発明者らは、ペンダント基として架橋性を有する官能基を少なくとも1つ有し、付加反応性のある炭素-炭素二重結合を主鎖構造に実質的に含有しない熱可塑性重合体

(A)と熱反応型水性ウレタン樹脂(B)とエポキシド化合物(C)の混在した1浴化合物を用いれば、コードを硬化させることなく、かつ180℃以上の高温下でも十分ゴムとの接着を確保できることを見出し本発明に至った。

【0023】上記、熱可塑性重合体(A)の主鎖は、直鎖状構造を主体とする比較的高分子領域であり、例えば、アクリル系重合体、酢酸ビニル系重合体、酢酸ビニル・エチレン系重合体などのエチレン性付加重合体、またはウレタン系高分子重合体であることが好ましいが、この熱可塑性重合体はペンダント基の官能基が架橋することにより、高温下での樹脂流動性を抑制し、樹脂の破壊強度を確保するという機能を有していれば、特にエチレン性付加重合体、またはウレタン系高分子重合体に限定される必要性はない。また、ペンダント基の官能基としてはオキソザリン基、ビスマレイミド基、(ブロック)イソシアネート基、アジリジン基、カルボジイミド基、ヒドラジノ基、エポキシ基、エピチオ基等が最適である。前記エチレン性付加重合体を構成する単量体は、具体的には炭素-炭素二重結合を1つ有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のα-オレフィン類；スチレン、α-メチルスチレン、モノクロルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、スチレン、スルホン酸ナトリウム等のα、β-不飽和芳香族単量体類；イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブテントリカルボン酸などのエチレン性カルボン酸類及びその塩；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル等の不飽和カルボン酸のエステル類；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のモノエステル類；イタコン酸ジエチルエステル、フマル酸ジブチルエステルなどのエチレン性ジカルボン酸のジエステル類；アクリルアミド、マレイン酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、マレイン酸アミド等のα、β-エチレン性不飽和酸のアミド類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メ

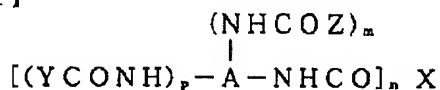
タ)アクリレート等の水酸基含有モノマー；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フマロニトリル、α-クロロアクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルケトン；ビニルアミド；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等の含ハロゲンα、β-不飽和単量体類；酢酸ビニル、吉草酸ビニル、カプリル酸ビニル、ビニルピリジン等のビニル化合物；2-イソプロペニル-2-オキサゾリンなどの付加重合性オキサゾリン類；ビニルピロリドン等の複素環式ビニル化合物；ビニルエトキシシラン、α-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の不飽和結合含有シラン化合物などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの単量体のラジカル付加重合により重合体(A)を得ることが好ましい。

【0024】また、主鎖骨格を構成する単量体で、炭素-炭素二重結合を2つ以上含有する単量体としては、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、クロプロレンなどのハロゲン置換ブタジエンなどの共役ジエン系単量体などが挙げられ、また、非共役ジエン系単量体としては、ビニルノーボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の非本役ジエン系単量体等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、前記ウレタン系高分子重合体は、主に、ポリイソシアネートと、2個以上の活性水素を有する化合物とを重付加反応させ得られるウレタン結合や、ウレア結合などのイソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合を、多数分子内に有する高分子重合体である。なお、イソシアネート基と活性水素の反応に起因する結合のみならず、活性水素化合物分子内に含まれるエステル結合、エーテル結合、アミド結合、および、イソシアネート基同士の反応で生成するウレトジオン、カルボジイミド等を含む重合体である。

【0025】また、熱反応型水性ウレタン樹脂(B)としては、一分子中に、複数個以上の熱解離性のブロックされたイソシアネート基を有する樹脂が好ましく用いられる。例えば、下記の一般式で表される熱反応型水性ポリウレタン化合物等が最適である。

【0026】

【化1】



式中、Aは官能基数3~5の有機ポリイソシアネート化合物のイソシアネート残基を示し、Yは熱処理によりイソシアネート基を遊離するブロック剤化合物の活性水素残基を示し、Zは分子中、少なくとも1個の活性水素原子および少なくとも1個のアニオン形成性基を有する化

化合物の活性水素残基を示し、Xは2～4個の水酸基を有し平均分子量が5000以下のポリオール化合物の活性水素残基であり、nは2～4の整数であり、p+mは2～4の整数 ($m \geq 0.25$) である。

【0027】前記エポキシド化合物(C)は、1分子中に2個以上、好ましくは4個以上のエポキシ基を含む化合物であれば本発明の目的を達成出来るが、好ましくは、エポキシ基を含む化合物、または多価アルコール類とエピクロロヒドリンの反応生成物であることが好ましい。エポキシ化合物の具体例としては、例えば、ジエチレングリコール・ジグリシジルエーテル、ポリエチレン・ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール・ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコール・ジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオール・ジグリシジルエーテル、グリセロール・ポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパン・ポリグリシジルエーテル、ポリグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ペンタエリチオール・ポリグリシジルエーテル、ジグリセロール・ポリグリシジルエーテル、ソルビトール・ポリグリシジルエーテル、などの多価アルコール類とエピクロロヒドリンの反応生成物；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0028】また、ゴムラテックス(D)はビニルピリジーン・スチレン・ブタジエン共重合ラテックス、スチレン・ブタジエン共重合ラテックス等が好ましいが、特にこれらに限定されない。

【0029】上記、A、B、C、Dの混合液を接着剤液として用いるのであるが、好ましくは、A、B、Cの3種を1浴処理液として用い、2浴処理液としては通常のRFL液を用いることがより好ましい。また、ABCDの混合液を1浴のみで処理することも可能である。なお、これら各成分は乾燥重量比率でAが接着剤組成物の乾燥重量の2～75%、Bが15～87%、Cが11～70%、Dが20%以下であることが好ましい。

【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その主旨を超えない限り、本実施例に限定されるものではない。試作したタイヤは195/65R14のチューブレス構造であり、その構造を図1に示す。一對のビード1、1'間にわたってカーカス2(1プライ)が配置され、そのクラウン部3には、スチールコードにより補強された2枚のベルト層4、4'が配置され、その外側で、かつトレッド5の内側に、ベルト層全体を覆うベルト補強層6およびベルト層の両端部を覆うベルト補強層6'が形成されている。プライ折り返し部の高さ h_1 はカーカスプライの高さHの60%とした。なお、ビードフィラーゴムの9の高さ h_2 はHの50%である。試供タイヤは実施例3例、比較

例3例である。これらの耐久性を検証するため、ベルト補強層用コードを除く他は全て同一とした。なお、上記各高さは、JATMA YEARBOOK(1998)で規定する標準リムにおけるJIS D 4102-1984で規定するリム径ラインをビード底10としたときの高さである。

【0031】なお、カーカスプライコードは従来タイヤに使用されてきた通常のポリエステルマルチフィラメントであり、1500デニールのマルチヤーン収束体2本を下撚り、上撚りをおのおの長さ10cm当たり40回の撚り数で撚り合わせた(即ち、1500D/2本撚りである。)ポリエステルマルチヤーンを使用している。このポリエステル撚りコードを通常のポリエステル用ディップ液であるエポキシ液に浸漬し、160℃でのドライゾーンで1.2kg/本のテンション下で60秒間、240℃のホットゾーンで0.7kg/本のテンション下で60秒間処理した後、再度ディップ張力200gでRFL樹脂よりなるディップ液に浸漬し、再度1.2kg/本のテンション下、240℃のドライゾーンで60秒間、0.7～0.9kg/本のホットゾーンテンション下で60秒間、計240秒間の熱処理を施し接着剤を塗布したコードを作成した。

【0032】なお、ディップ処理工程最後のホットゾーンのテンションを500から700gの間で微調整し、コードの2.25g/d荷重下時の中間伸度を3.7%になるように調整した。このように作成したコードを打込数50本/5cmになるようにゴム引き布を作成した。また、ベルト層は各比較例、実施例ともに1×5×0.23構造のスチールベルトを2枚配置し、打込み角度は、周方向に対して左右夫々26度、打込み数は36本/5cmを用いた。

【0033】ベルト補強層の各コードは比較例・実施例共、表2に示す方法で接着処理したが、処理中の張力を適宜調整し、表2記載の2.25g/d時の中間伸度を得た。これらの方法で作成されたコードはタイヤ周方向に対して0～5度の角度でベルト層の外層にらせん状に巻き付けた。ベルト補強層は図1に示す配置であるが、この際ベルト補強層はトレッド部全体に1層をベルト層の径方向外側に両端で5mm広く巻き付けられた(参照：図1中W)。さらにその外周側の両端部にベルト補強層を1層につき30mm幅になるように巻き付けた。この補強層は5～20mmの狭幅のストリップを用いて前記方法によりベルト層上に形成された。なお、ベルト補強層のコード打ち込み数は各比較例、実施例ともに25本/25mm幅で全て同一打ち込み数である。ベルト補強層のコーティングゴムの組成は以下の通りである。

【0034】

【表1】

11
(配合単位：重量部)

天然ゴム	60.0
SBR	40.0
カーボンブラック＊1	45.0
軟化剤＊2	2.0
亜鉛華	3.0
老化防止剤＊3	1.0
加硫促進剤＊4	0.8
ステアリン酸	1.0
硫 黄	3.0

＊＊1：HAF

＊2：スピンドルオイル

＊3：ノクラック6C（大内新興化学工業（株）製）

＊4：ノクセラーNS（大内新興化学工業（株）製）

【0035】タイヤの製造は加硫条件170℃×13分、PCI（通称：ポストキュアインフレーション）内圧2.0kg/cm²、26分で行った。現行品同等のタイヤ（比較例1）をコントロールタイヤとし、タイヤ高速耐久性とロードノイズ性等を評価した。結果を表8

10

【0036】

【表2】

*

材 質	A:66ナイロン	B:ポリエチレン テレフタレート	C:ポリエチレン テレフタレート	D:ポリエチレン テレフタレート	E:ポリエチレン テレフタレート	F:ポリエチレン テレフタレート
デニール	1260 D/2	1500 D/2	1500 D/2	1500 D/2	1500 D/2	1500 D/2
撚 数	13×13	26×26	40×40	26×26	40×40	40×40
2.25g/d 中間伸度 (%)	6	3	8	3	4	2
接 着 剤	I	II	II	III	III	III
処理条件						
1 浴ドライ温度	140℃	160℃	160℃	200℃	200℃	200℃
1 浴ドライ時間	120 秒	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒
1 浴ホット温度	230℃	230℃	230℃	—	—	—
1 浴ホット時間	40 秒	60 秒	60 秒	—	—	—
1 浴ノルマ温度	225℃	—	—	—	—	—
1 浴ノルマ時間	40 S	—	—	—	—	—
2 浴ドライ温度	—	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒	60 秒
2 浴ドライ時間	—	150℃	150℃	150℃	150℃	150℃
2 浴ホット温度	—	60 秒	60 秒	100 秒	100 秒	100 秒
2 浴ホット時間	—	230℃	230℃	230℃	230℃	230℃

【0037】なお、表2中の各接着剤の詳細は以下の通りである。

接着剤I

これは、1浴処理のみで、従来のナイロン用ディップ液※

※の組成に相当する。

【0038】

【表3】

(配合単位：重量部)

軟 水	592.61
レゾルシン	18.20
ホルマリン (37%)	26.90
水酸化ナトリウム (10%水溶液)	6.60
ビニルピリジンラテックス (＊1)	175.65
ステレンーブタジエン共重合体ラテックス (＊2)	180.04
合 計	1000.00

*1: 日本合成ゴム(株)製ラテックス、JSR0650

*2: 日本合成ゴム(株)製ラテックス、JSR2108

【0039】接着剤II

これは、2浴処理で、従来のポリエステル用ディップ液の組成に相当する。

【0040】1浴

【表4】

(配合単位: 重量部)

ジグリセロールトリグリシジルエーテル	1.20
ナトリウムジオクチルスルホサクシネート	0.02
苛性ソーダ(10%水溶液)	0.14
軟 水	98.64

【0041】2浴

【表5】

(配合単位: 重量部)

軟 水	518.59
レゾルシン	15.12
ホルムアルデヒド(37%水溶液)	16.72
苛性ソーダ(10%水溶液)	11.00
ビニルピリジンスチレンブタジエンラテックス(41%濃度)	216.58
スチレンブタジエンラテックス(40%濃度)	221.99

【0042】接着剤III

1浴

*

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3
コード材質	A	B	C	D	E	F
(1) ロードノイズ	コントロール	-1.3dB	±0 dB	-1.3d	-0.9dB	-2.1dB
(2) タイヤ高速耐久性	202km×15分	194km×10分	202km×3分	226km×5分	218km×10分	226km×14分
(3) ゴム付き状態(%)	100	0	25	90	100	100
(3) コード残強力(指数)	100	60	80	100	100	100
(4) 180℃で熱老化後の接着試験(被覆率: %)	85	10	10	90	90	90
(5) 180℃雰囲気中での接着試験(被覆率: %)	60	0	0	100	100	100

【0045】(1) ロードノイズ測定

195/65R14の試供タイヤを内圧2.0kgf/cm²、リムサイズ6J-14にて2000ccの排気量セダンタイプの乗用車に4輪とも装着し、2名乗車してロードノイズ評価路のテストコースで、60km/hの速度で走行し、運転席の背もたれ部分の中央部に集音マイクを取り付け、100~500Hzの周波数の全音圧(デシベル)を測定した。これを比較例1のコントロー

50

*【表6】

エポクロスK 1010 B	16.5 重量%(固形重量)
陶日本触媒製	
エラストロンBN 27	6 重量%(固形重量)
第一工業製薬触媒製	
デナコールBX 614 B	7.5 重量%(固形重量)
ナガセ化成工業触媒製	
水	70 重量%

10

【0043】2浴

【表7】

(配合単位: 重量部)

水	524.01
レゾルシン	15.12
ホルマリン(37%)	16.72
苛性ソーダ(10%)	4.00

20 次に、このレゾルシン-ホルムアルデヒド熟成液55.6重量部に、ビニルピリジンスチレンブタジエン共重合体ラテックス(JSR0655、JSR(株)製、固形分濃度41%)を233.15重量部と、スチレンブタジエン共重合体ラテックス(JSR2108、JSR(株)製、固形分濃度40%)を207.00重量部添加した後、室温で16時間熟成し、2浴の接着剤を得た。

【0044】

【表8】

ルタイヤのロードノイズ値から何デシベル低下したかで示す。コントロールタイヤ対比デシベルの低下が大きいほど、ロードノイズが低下したことを示す。

【0046】(2) 高速耐久試験

195/65R14の試供タイヤを米国FMVSSN O. 109のテスト方法に準じ、ステップロード方式にて行い、即ち30分毎にスピードを増して故障するまで行い、故障した時の速度(km/h)及びその速度での

経過時間(分)を測定した。また、故障はタイヤショルダー部のベルト端近傍のタイヤトレッドゴムとベルト補強層の界面でのセパレーションである。

【0047】(3) コード疲労性

最大空気圧 2.5 kg/cm^2 の内圧とした各供試タイヤを $25 \pm 2^\circ\text{C}$ の室内中に24時間放置後、内圧を最大空気圧に再調整し、JATMA YEAR BOOK (1999) の最大荷重の2倍、 1160 kg の荷重下で周速度 60 km/h で回転するドラムに押し当て 2 万 km 走行させ、走行後タイヤのトレッド部を剥ぎ取り、ベルト補強層コードのゴム付き状態とコード残強力を測定した。ゴム付き状態の評価は、剥離界面を観察し、剥離界面のコードのゴム付き状態を評価した。評価基準は剥離面のコード部分がどの程度ゴムで覆われているかを目視により判断し、コードが完全にゴムで被覆されている状態をゴム付き状態100%とし、コードにゴムが全く被覆されていない状態をゴム付き状態0%とした。残強力は、新品時と走行後のベルト補強層コードの強力を測定し、タイヤ新品時の強力を100とし、タイヤ走行後の強力を指数で表した。指数が大きいほどコード強力低下が少なく、耐疲労性が良好なことを示す。

【0048】(4) 180°C で熱老化後の接着試験

新品タイヤクラウンセンター部から幅 $25 \text{ mm} \pm 0.5 \text{ mm}$ 、長さ 100 mm 以上のサンプルをタイヤ周方向に切り出し、短冊状サンプルを得、ベルト補強層とトレッドゴム間に約 0.2 mm の切り込みを入れた後、JIS K 6301「剥離試験」に準拠して、常温下でインストロン引っ張り試験機で剥離した。なお、この短冊状サンプルは、引っ張り試験前に、 180°C オープン中に2時間放置し、高温下で充分熱老化させた。剥離後、コードを被覆しているゴムの被覆率を目視で求めた。被覆率100%は完全にコードがゴムで覆われていることを示し、被覆率0%はコードを被覆しているゴムがないことを示す。

【0049】(5) 180°C 雰囲気中での接着試験

ゴム中に接着処理を施したコードを埋め込んで 160°C で20分加硫したサンプルを 180°C の雰囲気下に5分放置し、そのままの温度での剥離試験を実施した。剥離試験はインストロン引っ張り試験機を用い、引っ張り治具の周囲は完全に 180°C に保温した。剥離後、コードを被覆しているゴムの被覆率を目視で求めた。被覆率100%は完全にコードがゴムで被覆されている状態を示し、被覆率0%はコード接着剤層にゴムが全く付いておらず、コード接着層が完全に露出している状態を示す。

【0050】比較例1

ベルト補強層に6, 6-ナイロンを用いた。タイヤ構造、各コード材質ともに市販のタイヤと同一構造、同一材質のタイヤで、これをコントロールとして用いた。高速ドラム走行後にはトレッドーベルト補強層間でのセパレーションであったが、ベルト補強層コードにはゴムが

十分ついており、ゴム破壊によるセパレーションであった。

【0051】比較例2

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いた。その他は比較例1と同一である。高速ドラム走行後にはトレッドーベルト補強層間でのセパレーションであったが、ベルト補強層コードにはゴムがほとんどついておらず、ディップ層もしくはポリエステル自体の材質劣化がセパレーションの原因と推定され、タイヤ高速性は比較例1より低下している。しかしながら、ロードノイズは比較例1より向上した。

【0052】比較例3

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いたがコードモジュラスは8%とした。その他は比較例2と同一である。高速ドラム走行後にはトレッドーベルト補強層間でのセパレーションであったが、ベルト補強層コードにはゴムがほとんどついておらず、ディップ層もしくはポリエステル自体の材質劣化がセパレーションの原因と推定され、タイヤ高速性は比較例2より低下している。また、モジュラスが低いため、ロードノイズも比較例1とほぼ同等であった。

【0053】実施例1

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いた。高速ドラム走行ライフも向上し、タイヤ故障はトレッドーベルト補強層間でのセパレーションとは関係ないビード部でのコードーゴム界面剥離であった。更にトレッドーベルト補強層間を剥いで観察したところ、コード周辺にはゴムがほぼ100%被覆しており、接着層の劣化は全く認められなかった。また、ロードノイズは良好であった。

【0054】実施例2

ベルト補強層にポリエチレンテレフタレートコードを用いた。高速ドラム走行ライフも向上し、タイヤ故障はトレッドーベルト補強層間でのセパレーションとは関係ないビード部でのコードーゴム界面剥離であった。更にトレッドーベルト補強層間を剥いで観察したところ、コード周辺にはゴムがほぼ100%被覆しており、接着層の劣化は全く認められなかった。また、ロードノイズは良好であった。

【0055】実施例3

ベルト補強層にポリエチレンナフタレートコードを用いた。高速ドラム走行ライフは実施例1、2よりもさらに1ステップ向上し、タイヤ故障はトレッドーベルト補強層間でのセパレーションとは関係ないビード部でのコードーゴム界面剥離であった。更にトレッドーベルト補強層間を剥いで観察したところ、コード周辺にはゴムがほぼ100%被覆しており、接着層の劣化は全く認められなかった。また、ロードノイズは実施例1及び2よりもさらに改良した。

【0056】

【発明の効果】本発明によると、高速耐久性および低騒音化を向上させたラジアルタイヤを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 試供タイヤの断面図である。

【符号の説明】

* 1、1' ビード

2 カーカス

4 ベルト

5 トレッド

* 6 ベルト補強層

【図 1】

